Über eine neue Methode

zum

qualitativen Nachweis sowie zur quantitativen Trennung

der

alkalischen Erden durch dunkles Schwefelammonium.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Carl Thienes
aus Elberfeld.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1893.

Seiner lieben Mutter

in

herzlicher Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0034

Die vorliegende Arbeit verdankt ihre Entstehung einer zufällig gemachten Beobachtung. Gelegentlich der Trennung der Eisengruppe von den alkalischen Erden im Gange einer Analyse wurde die Beobachtung gemacht, dass durch den Zusatz des Schwefelammoniums nicht nur ein amorpher Niederschlag sich gebildet hatte, sondern auch ein schön krystallinischer Körper entstanden war. Da nicht sogleich ersichtlich war, wodurch dieser Niederschlag veranlasst wurde, so wurde die vorliegende Experimentaluntersuchung vorgenommen.

Dieselbe hat nun ergeben, dass der besprochene krystallisierte Niederschlag durch einen starken Gehalt von unterschwefligsaurem Ammoniak, welches das Schwefelammonium enthielt, verursacht wurde und dass mit den alkalischen Erden Barium und Strontium schön krystallisierende Niederschläge bildet. Weiterhin hat sich auch ergeben, dass unterschweflige Säure zum qualitativen Nachweis wie auch zur quantitativen Trennung der alkalischen Erden sich vorzüglich eignet. Das Resultat der Arbeit besteht in dem Nachweis, dass gelbes, unterschwefligsaures Ammoniak enthaltendes Schwefelammonium zur Trennung der beiden Gruppen falsche Resultate liefert.

Ferner ist durch die Bildung eines in Wasser fast, in schwefelammoniumhaltigem Wasser gänzlich unlöslichen Bariumhyposulfits eine neue qualitative Erkennungs- und quantitative Bestimmungsform der unterschwefligen Säure gefunden, welche von den bekannten durch die Exaktheit und schnellere Ausführbarkeit sich vorteilhaft unterscheidet.

Naturgemäss zerfällt die vorliegende Abhandlung in verschiedene Abschnitte. Der erste Abschnitt behandelt die Darstellung der Hyposulfite des Bariums und Strontiums sowie das qualitative und quantitative Verhalten der alkalischen Erden gegen unterschwefligsaures Ammonium enthaltendes Schwefelammon und gegen unterschwefligsaures Natrium. Der zweite bringt die qualitative und quantitative Bestimmung der unterschwefligen Säure mittels ihres Bariumsalzes nebst der Analyse und Darstellung eines Ammoniumhyposulfit enthaltenden Schwefelammoniums. Im III. Abschnitt wird der Einfluss des vorliegenden und ähnlicher Ammoniumsulfide auf den Gang der Analyse untersucht und im IV. endlich werden die von N. Davies und Thénard angestellten Versuche zur Darstellung eines Bariumdisulfids resp. Bariumsulfocarbonats wiederholt und richtiggestellt resp. gezeigt, dass ihre diesbezüglichen Mitteilungen auf falschen Beobachtungen beruhen.

I. Darstellung der Hyposulfite der alkalischen Erden mittels des besprochenen Schwefelammoniums.

Es wird im folgenden zweckmässig zur Darstellung der zu beschreibenden unterschwefligsauren Salze sowie zur quantitativen Bestimmung und Trennung jenes besprochene Schwefelammonium verwendet. Die entstehenden unterschwefligsauren Salze sind nämlich in Schwefelammonium gänzlich unlöslich.

A. Darstellung des Bariumhyposulfits.

Setzt man zu einer Chlorbariumlösung das angegebene Schwefelammonium, so scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab, der sogleich krystallinisch wird. Oft fällt die Verbindung auch sofort krystallinisch und zwar in prachtvollen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln aus. Der Niederschlag wird dann abfiltriert; zunächst mit 96% Alkohol, hierauf zur Entfernung etwa mit ausge-

fallenen Schwefels einige Male mit Schwefelkohlenstoff, hierauf wieder mit Alkohol ausgewaschen. Er stellt so ein Gewirre von schönen, seidenglänzenden Kryställchen dar. Dass dieser Niederschlag wirklich unterschwefligsaures Barium war, ergab sein Verhalten sowie die Analyse. Die qualitative Untersuchung des entstandenen Niederschlags mittels verdünnter Säuren, z. B. Salzsäure, führte neben einer Schwefeldioxydentwickelung eine Schwefelausscheidung herbei; im Rückstande war keine Schwefelsäure nachzuweisen; die für die unterschweflige Säure charakteristische Reaktion:

$$BaS_2O_3 + 2HCl = SO_2 + S + BaCl_2 + H_2O.$$

Prof. V. v. Richter[1]) giebt in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie an, dass die Bariumsalze der Polythionsäuren sich von demjenigen der Schwefelsäure durch ihre Leichtlöslichkeit unterschieden. Dem entgegen muss festgestellt werden, dass das Bariumhyposulfit in Wasser fast unlöslich ist.

Der Barium- sowie der Schwefelgehalt der vorliegenden Substanz wurde durch Oxydation des reinen, exsiccatortrockenen Salzes mittels rauchender Salpetersäure und Überführung in unlösliches schwefelsaures Barium, welches gewogen wurde, ermittelt und ergaben die angestellten Analysen folgende Resultate:

I. a) 0,6627 gr angewandte Substanz ergeben:
0,6506 gr $BaSO_4$ = 0,3960 gr Ba.

b) 0,4378 gr angewandte Substanz ergeben:
0,7616 gr $BaSO_4$ = 0,1046 gr S.

II. a) 0,5729 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4991 gr BaSO4 = 0,2935 gr Ba.

b) 0,4799 gr angewandte Substanz ergeben:
0,8359 gr $BaSO_4$ = 0,1148 gr S.

---

[1]) Richter: Lehrbuch der anorganischen Chemie, VII. Auflage pg. 220.

III. a) 0,3294 gr angewandte Substanz ergeben:
0,2872 gr $BaSO_4$ = 0,1689 gr Ba.
b) 0,4107 gr angewandte Substanz ergeben:
0,7157 gr $BaSO_4$ = 0,0983 gr S.

Berechnet für:		Gefunden:		
$BaS_2O_3H_2O$		I.	II.	III.
Ba	= 51,31	51,24	51,27	51,23
S_2	= 23,97	23,89	23,94	23,91
O_3	= 17,98	17,98	17,98	17,98
H_2O	= 6,74	6,74	6,74	6,74
	100,00	99,85	99,93	99,86.

Damit die Fällung von Bariumsalzen mittels des vorliegenden Schwefelammoniums eine quantitative wird, erwies es sich als notwendig, noch eine kleine Menge Alkohol zuzusetzen und wird das quantitative Ausfallen des Bariums als unterschwefligsaures Salz bewiesen durch die Ergebnisse folgender Analysen. Die Untersuchung des Ausgangsmaterials ergab die Zusammensetzung $BaCl_2 2H_2O$.

I. 0,6950 gr angewandte Substanz ergeben:
0,6631 gr $BaSO_4$ = 0,3859 gr Ba.
II. 0,4414 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4209 gr $BaSO_4$ = 0,2475 gr Ba.
III. 0,5371 gr angewandte Substanz ergeben:
0,5125 gr $BaSO_4$ = 0,3010 gr Ba.

Berechnet für:	Gefunden:		
$BaCl_2 2H_2O$	I.	II.	III.
Ba = 56,14%	56,09%	56,07%	56,04%.

B. Darstellung des unterschwefligsauren Strontiums.

Versucht man mit Strontiumsalzen in analoger Weise wie bei Barium angegeben zu operieren, so kommt man zu keinem Resultat, da das sich bildende unterschwefligsaure Strontium in Wasser ziemlich leicht

löslich ist; giebt man jedoch zu einer Lösung von Chlorstrontium das bekannte Schwefelammonium und alsdann das dreifache Volumen absoluten Alkohols, so scheidet sich das unterschwefligsaure Strontium in prachtvollen, rhombischen Blättchen von der Oberfläche aus ab. Die Fällung ist eine quantitative.

Bezüglich der Krystallform des unterschwefligsauren Strontiums finden sich widersprechende Angaben von Rammelsberg und Marignac; nach meinen Beobachtungen sind die Angaben von Rammelsberg richtig, der dem Strontiumhyposulfit eine rhombische Krystallform zuschreibt, während Marignac berichtet, dass besagtes Salz im monoklinen System krystallisiere.[1])

Dass der entstandene Niederschlag aus unterschwefligsaurem Strontium bestand, ergab sein Verhalten (das ein dem Bariumsalze analoges war) sowie die Analyse. Die quantitative Untersuchung des Salzes ergab folgendes:

I. a) 0,4372 gr angewandte Substanz ergeben:
0,2764 gr $SrSO_4$ = 0,1318 gr Sr.
b) 0,3978 gr angewandte Substanz ergeben:
0,5040 gr $SrSO_4$ = 0,0879 gr S.

II. a) 0,5323 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3368 gr $SrSO_4$ = 0,1606 gr Sr.
b) 0,4886 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3091 gr $SrSO_4$ = 0,1078 gr S.

III. a) 0,6109 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3862 gr $SrSO_4$ = 0,1842 gr Sr.
b) 0,4987 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3228 gr $SrSO_4$ = 0,1102 gr S.

---

[1]) Grotthuss: Schw. 9. 334. Kessler: Pogg. 74. 281. J. B. 1847 und 1848. 1367. Marignac: Recherch. 28. Rammelsberg, Suppl. 24; Handbuch 63. Letts: Dissertation, Göttingen, 1873, 9. J. B. 1870, 235. Rammelsberg: Pogg. 56. 301.

Berechnet für:		Gefunden:		
$SrS_2O_3 5H_2O$		I.	II.	III.
Sr	= 30,22 %	30,14	30,17	30,16
S_2	= 22,11 %	22,09	22,07	22,09
O_3	= 16,58 %	16,58	16,58	16,58
$5H_2O$	= 31,09 %	31,09	31,09	31,09
	100,00	99,90	99,91	99,92.

Als Beweis für die quantitative Ausfällung dienen folgende Belege:

Die angewandte, chemisch reine Substanz hat nach dem Ergebnis der quantitativen Analyse die Zusammensetzung $SrCl_2 6H_2O$.

I. 0,6812 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4678 gr $SrSO_4$ = 0,2231 gr Sr.

II. 0,4774 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3282 gr $SrSO_4$ = 0,1565 gr Sr.

III. 0,5429 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3616 gr $SrSO_4$ = 0,1779 gr Sr.

Berechnet für:	Gefunden:		
$SrCl_2 6H_2O$	I.	II.	III.
Sr = 32,83 %	32,75	32,78	32,76 %.

C. Versuche zur Darstellung des Calciumhyposulfits.

Die nach denselben Methoden angestellten Darstellungsversuche blieben erfolglos, indem das Calciumhyposulfit neben seiner ungemein grossen Löslichkeit in Wasser und Alkohol noch die Fähigkeit besitzt, mit Natriumhyposulfit sowohl als auch mit unterschwefligsaurem Ammonium äusserst lösliche Doppelsalze zu bilden.[1]) Auf anderem Wege wurde es längst von Herschel dargestellt und beschrieben. Es hat die Zusammensetzung $CaS_2O_3 6H_2O$ und krystallisiert in sechsseitigen Säulen.[2])

[1]) Herschel: Ann. chim. phys. 14. 355.
[2]) Diehl: J. pr. chem. 79. 430.

D. Qualitativer Nachweis und quantitative Trennung von Barium, Strontium und Calcium mit Hilfe der Hyposulfite.

Wie sich aus den vorstehenden Darstellungsmethoden der Hyposulfite ergeben hat, werden Barium und Strontium quantitativ durch Zusatz des angegebenen Schwefelammoniums ausgefällt; es schien daher von Interesse, auf das Verhalten der entstehenden Hyposulfite einen qualitativen Nachweis und ein quantitatives Trennungsverfahren zu begründen.

Wie oben gezeigt, findet die Abscheidung des Bariumhyposulfits sofort bei ganz geringem Alkoholzusatz quantitativ statt, während unter denselben Verhältnissen gebildetes Strontiumhyposulfit gelöst bleibt und erst auf Zusatz einer weit grösseren Menge Alkohols sich ausscheidet und Calcium auf Grund seiner Doppelsalzbildung durch Alkohol überhaupt nicht gefällt werden kann. Es beruht also das neue Trennungsverfahren auf einer fraktionierten Fällung der Hyposulfite durch Zusatz von Schwefelammonium und Alkohol.

Der qualitative Nachweis beruht im wesentlichen auf der ins Auge fallenden Krystallform und der Flammenfärbung, die eine kleine Portion, am Platindraht in die Flamme gebracht, derselben erteilt. Ferner lösen sich die Hyposulfite in Salzsäure unter Schwefelausscheidung; nach dessen Filtration können im Filtrat die gewöhnlichen Identitätsreaktionen gemacht werden. Die quantitativen Trennungen sind im allgemeinen dieselben wie die quantitativen, die im folgenden behandelt werden.

Trennung von Barium und Strontium.

Giebt man zu einem Gemisch von Barium- und Strontiumsalzen das bekannte Schwefelammonium, so scheidet sich momentan, nach Zusatz einer geringen Menge Alkohols, quantitativ sämtliches Barium als

Hyposulfit ab. Man filtriert, wäscht zuerst mit wasserhaltigem Alkohol aus und zum Schluss lässt man absoluten Alkohol vom Filter in das Filtrat tropfen. Der so ausgewaschene Niederschlag von Bariumhyposulfit wird dann noch einige Male mit Schwefelkohlenstoff zur Wegnahme etwaigen aus dem Polysulfid abgeschiedenen Schwefels ausgewaschen; letztere Waschflüssigkeit wird natürlich nicht mit dem alkoholischen Filtrat vereinigt.

Das langsame Zutropfenlassen des Alkohols zu der noch Strontium enthaltenden Flüssigkeit bringt das Strontiumhyposulfit schneller zum Krystallisieren. Wenn man die Bildung kleiner Kryställchen an der Oberfläche bemerkt, hört man mit Alkoholzusatz auf und lässt die Krystallbildung langsam vor sich gehen. Nachdem man sich von der Vollständigkeit der Fällung durch weiteren Zusatz von Schwefelammonium und Alkohol überzeugt hat, filtriert man ebenfalls und wäscht mit absolutem Alkohol, hierauf mit Schwefelkohlenstoff und zum Schluss wieder mit Alkohol aus. Man kann sodann das Barium resp. Strontium nach zwei Methoden zur Wägung bringen.

Entweder verglüht man den Niederschlag und das gesondert verbrannte Filter im Porzellantiegel und führt den Niederschlag so in Bariumsulfat über, als welchen man ihn glüht, oder man filtriert den krystallinischen Niederschlag von unterschwefligsaurem Barium resp. Strontium auf ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter und rechnet nachher auf Prozente krystallisierten Barium- resp. Strontiumthiosulfat um.

Im folgenden führe ich die betreffenden Beleganalysen an:

I. a) 0,5724 gr angewandtes Chlorbarium ergeben: 0,5456 gr $BaSO_4$ = 0,3208 gr Ba.

b) 0,3495 gr angewandtes Chlorstrontium ergeben: 0,2392 gr $SrSO_4$ = 0,1143 gr Sr.

II. a) 0,4794 gr angewandtes Chlorbarium ergeben:
0,4571 gr $BaSO_4$ = 0,2688 gr Ba.

b) 0,6714 gr angewandtes Chlorstrontium ergeben:
0,4615 gr $SrSO_4$ = 0,2201 gr Sr.

III. a) 0,3463 gr angewandtes Chlorbarium ergeben:
0,3301 gr $BaSO_4$ = 0,1941 gr Ba.

b) 0,5561 gr angewandtes Chlorstrontium ergeben:
0,3806 gr $SrSO_4$ = 0,1822 gr Sr.

Berechnet für:	Gefunden:		
$BaCl_2 2H_2O$	I.	II.	III.
a) Ba = 56,14 %	56,05	56,08	56,05 %.
Berechnet für: $SrCl_2 6H_2O$.			
b) Sr = 32,83 %	32,71	32,78	32,77 %.

Im folgenden werde ich die Resultate derjenigen quantitativen Barium- resp. Strontiumanalysen anführen, bei welchen der Niederschlag von unterschwefligsaurem Salz auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter getrocknet und nachher als krystallisiertes unterschwefligsaures Barium resp. Strontium zur Wägung gebracht wurde.

I. a) 0,3095 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3383 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,1736 gr Ba.

b) 0,5117 gr angewandte Substanz ergeben:
0,5541 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,1675 gr Sr.

II. a) 0,7143 gr angewandte Substanz ergeben:
0,7803 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,4004 gr Ba.

b) 0,3827 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4145 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,1253 gr Sr.

III. a) 0,4479 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4891 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2510 gr Ba.

b) 0,3765 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4079 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,1233 gr Sr.

Berechnet für:	Gefunden:		
$BaCl_2 2H_2O$	I.	II.	III.
Ba = 56,14 %	56,09	56,06	56,05 %.
Berechnet für:			
$SrCl_2 6H_2O$.			
Sr = 32,83 %	32,74	32,74	32,76 %.

Trennung von Barium und Calcium.

Da das Calcium hyposulfit in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, während das Bariumsalz in schwach alkoholischer Lösung vollkommen unlöslich ist, so ergiebt sich folgende Trennung.

Wie oben angegeben setzt man zu der Flüssigkeit das bekannte Schwefelammonium und wenig Alkohol; alles Barium wird quantitativ als Thiosulfat abgeschieden. Man filtriert, wäscht mit 96 % Alkohol aus und bestimmt wie oben. Im Filtrat befindet sich alles Calcium, welches nach den bekannten Methoden gewichtsanalytisch bestimmt wird. Folgende Beleganalysen beweisen das quantitative Ausfallen des Bariums.

I. 0,5572 gr angewandte Substanz ergeben:
0,5314 gr $BaSO_4$ = 0,3125 gr Ba.

II. 0,3574 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3408 gr $BaSO_4$ = 0,2004 gr Ba.

III. 0,4113 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3921 gr $BaSO_4$ = 0,2306 gr Ba.

Berechnet für:	Gefunden:		
$BaCl_2 2H_2O$	I.	II.	III.
Ba = 56,14 %.	56,09	56,06	56,07 %.

I. 0,4081 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4459 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2288 gr Ba.

II. 0,3274 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3574 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,1834 gr Ba.

III. 0,5504 gr angewandte Substanz ergeben:
0,6017 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,3087 gr Ba.

Berechnet für:	Gefunden:		
$BaCl_2 2H_2O$	I.	II.	III.
Ba = 56,14 %	56,06	56,03	56,08 %.

Trennung von Strontium und Calcium.

Zum Gemisch setzt man in kleinen Portionen nach und nach absoluten Alkohol, nachdem man vorher besagtes Schwefelammonium hinzugefügt hatte. Am besten lässt man den Alkohol von einem Filter zutropfen bis zur beginnenden Kristallisation; alsdann lässt man sich den Niederschlag bilden und prüft durch Zusatz einer neuen Portion alkoholischen Schwefelammoniums, ob die Fällung beendet ist; alsdann filtriert man das abgeschiedene unterschwefligsaure Strontium ab und bestimmt das Calcium wieder nach den gewöhnlichen Methoden. Das auf dem Filter befindliche Strontiumthiosulfat muss mit absolutem Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff und zum Schluss wieder mit Alkohol ausgewaschen werden zur Beseitigung mit ausgefallenen Schwefels. Dass wirklich alles Strontium auf dem Filter ist, beweisen die folgenden Analysen:

a) Wägung als $SrSO_4$.

I. 0,6417 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4406 gr $SrSO_4$ = 0,2101 gr Sr.

II. 0,4007 gr angewandte Substanz ergeben:
0,2755 gr $SrSO_4$ = 0,1314 gr Sr.

III. 0,2947 gr angewandte Substanz ergeben:
0,2023 gr $SrSO_4$ = 0,0965 gr Sr.

Berechnet für:	Gefunden:		
$SrCl_2 6H_2O$	I.	II.	III.
Sr = 32,83 %	32,75	32,79	32,75 %.

b) Wägung als $SrS_2O_3 5H_2O$.

I. 0,7403 gr angewandte Substanz ergeben:
0,8026 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,2426 gr Sr.

II. 0,4117 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4466 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,1350 gr Sr.

III. 0,3971 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4301 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,1300 gr Sr.

Berechnet für:	Gefunden:		
$SrCl_2 6H_2O$	I.	II.	III.
Sr = 32,83 %.	32,77	32,79	32,74 %.

Trennung von Barium, Strontium und Calcium.

Die Trennung von Barium, Strontium und Calcium ist dieselbe, wie die oben beschriebene Trennung von Barium und Strontium. Im Filtrat befindet sich alles Calcium. Die folgenden Beleganalysen mögen die quantitative Ausfällung der genannten Metalle erweisen:

I. a) 0,4012 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3827 gr $BaSO_4$ = 0,2250 gr Ba.

b) 0,5101 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3508 gr $SrSO_4$ = 0,1673 gr Sr.

II. a) 0,3301 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3147 gr $BaSO_4$ = 0,1851 gr Ba.

b) 0,3807 gr angewandte Substanz ergeben:
0,1939 gr $SrSO_4$ = 0,1246 gr Sr.

III. a) 0,5012 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4777 gr $BaSO_4$ = 0,2809 gr Ba.

b) 0,5014 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3445 gr $SrSO_4$ = 0,1643 gr Sr.

Berechnet für:	Gefunden:		
$BaCl_2 2H_2O$	I.	II.	III.
Ba = 56,14 %.	56,08	56,07	56,05 %.

Berechnet für:		Gefunden:	
$SrCl_2 6H_2O$	I.	II.	III.
Sr = 32,83 %.	32,79	32,74	32,77 %.

Wägung als $BaS_2O_3H_2O$ resp. $SrS_2O_3 5H_2O$.

I. a) 0,6103 gr angewandte Substanz ergeben:
0,6672 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,3424 gr Ba.

b) 0,3024 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3278 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,0991 gr Sr.

II. a) 0,4522 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4942 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2536 gr Ba.

b) 0,3007 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3262 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,0986 gr Sr.

III. a) 0,6121 gr angewandte Substanz ergeben:
0,6690 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,3433 gr Ba.

b) 0,3022 gr angewandte Substanz ergeben:
0,3275 gr $SrS_2O_3 5H_2O$ = 0,0990 gr Sr.

Berechnet für:		Gefunden:	
$BaCl_2 2H_2O$	I.	II.	III.
Ba = 56,14 %.	56,11	56,09	56,08 %.

Berechnet für:		Gefunden:	
$SrCl_2 6H_2O$	I.	II.	III.
Sr = 32,83 %.	32,78	32,78	32,75 %.

Qualitative und quantitative Bestimmung der unterschwefligen Säure.

Diese neue zu beschreibende Methode hat vor den bekannten bei gleicher Exaktheit den Vorzug der rascheren Ausführbarkeit; sie ist namentlich dann sehr geeignet, wenn es sich um die Analyse eines Schwefelammoniums handelt, da bei besagten Analysen die bereits bekannten Gewichtsbestimmungen der Thioschwefelsäure, als die Fällung mittels Silbersalzen und die Titration mittels Jod, nur nach Beseitigung alles als Sulfid gebundenen Schwefels möglich wird. Die unten

angegebene Methode gestattet es, sämtliche unterschweflige Säure, an Barium gebunden, neben dem als Sulfid gebundenen Schwefel zu bestimmen.

Ausser zu Schwefelammonium-Analysen kann sie immer Anwendung finden bei Abwesenheit von Sulfaten; sind solche vorhanden, dann tritt eine weiter unten zu behandelnde Modifikation ein.

a) Bestimmung bei Abwesenheit von Sulfaten.

Zu der das unterschwefligsaure Salz enthaltenden Lösung giebt man Chlorbarium und sofort etwas Alkohol; es findet hierdurch quantitative Ausscheidung der unterschwefligen Säure als Bariumhyposulfit ($BaS_2O_3H_2O$) in krystallisierter Form statt. Nachdem sich das krystallisierte Salz zu Boden gesetzt hat, ist es nötig, sich durch erneuten Zusatz von Chlorbarium und etwas Alkohol von der Vollständigkeit der Fällung zu überzeugen. Das ausgefallene Salz wird auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Auswaschen wird es im Trockenkasten bis zur Gewichtskonstanz auf 105° erhitzt und als krystallisiertes Bariumthiosulfat zur Wägung gebracht.

Es ist nötig, hinzuzufügen, dass, wenn es sich um eine Unterschwefligsäurebestimmung in solchen Lösungen handelt, in welchen ausserdem noch gelöste Sulfide enthalten sind, der auf dem Filter befindliche Niederschlag von Hyposulfit nach dem Auswaschen mit Alkohol noch verschiedentlich mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen werden muss, damit etwa aus vorliegenden Polysulfiden ausgeschiedener Schwefel in Lösung gebracht wird.

Bei den folgenden Beleganalysen wurde die Thioschwefelsäure im unterschwefligsauren Natrium ($Na_2S_2O_35H_2O$) auf die oben angegebene Weise bestimmt.

I. 0,5427 gr angewandte Substanz ergeben:
0,5826 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2444 gr S_2O_3.
II. 0,4108 gr angewandte Substanz ergeben:
0,4408 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,1849 gr S_2O_3.
III. 0,4773 gr angewandte Substanz ergeben:
0,5127 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2151 gr S_2O_3.

Berechnet für:	Gefunden:		
$Na_2S_2O_35H_2O$	I.	II.	III.
S_2O_3 = 45,16 %.	45,04 %	45,01 %	45,06 %.

Natürlich kann man den Niederschlag von Bariumhyposulfit auch mittels rauchender Salpetersäure unter Chlorbariumzusatz oxydieren und das entstandene schwefelsaure Barium zur Wägung bringen und aus ihm auf unterschweflige Säure umrechnen; die oben angegebene Methode ist aber kürzer und giebt dieselben Resultate.

b) bei Gegenwart von Sulfaten.

Man versetzt die bezügliche Lösung zunächst mit Strontiumchlorid und lässt 12 Stunden stehen; alles Sulfat fällt als Strontiumsulfat aus, während sich das unterschwefligsaure Salz mit dem vorhandenen überschüssigen Strontiumchlorid zu Strontiumhyposulfit umsetzt, das gelöst bleibt. Man filtriert von dem Sulfat ab und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Alkohol aus, nachdem man vorher schon zu dem Filtrat Chlorbarium hinzugefügt hat; sämtliche unterschweflige Säure wird als Bariumhyposulfit abgeschieden und wie oben angegeben zur Wägung gebracht.

Der Grund, warum man das Filtrat des Strontiumsulfatniederschlags nicht sofort mit Alkohol versetzt und so als Strontiumhyposulfit fällt, ist darin zu suchen, dass durch das Auswaschen und das hierdurch vergrösserte Flüssigkeitsquantum zur quantitativen Ausscheidung als Strontiumhyposulfit eine sehr grosse Menge Alkohols

angewendet werden müsste. Man setzt daher durch Chlorbariumzusatz die beiden Salze um und veranlasst so die Ausfällung des in Wasser fast unlöslichen unterschwefligsauren Bariums auf die oben angegebene Weise. Die angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,6117 gr angewandte Substanz ergeben:
0,6574 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2758 gr S_2O_3.

II. 0,4908 gr angewandte Substanz ergeben:
0,5268 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2210 gr S_2O_3.

III. 0,5745 gr angewandte Substanz ergeben:
0,6169 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2588 gr S_2O_3.

Berechnet für:	Gefunden:		
$Na_2S_2O_35H_2O$	I.	II.	III.
S_2O_3 = 45,16 %.	45,08	45,02	45,05 %.

Analyse des Schwefelammoniums.

Die qualitative Untersuchung des vorliegenden Ammoniumsulfids hatte einen Gehalt desselben an Sulfid, Polysulfid und unterschwefligsaurem Salz ergeben. Höhere Thiosäuren fanden sich auch in diesem alten, braunen Schwefelammonium nicht vor, so dass die Behauptung Mendeljeffs, dass sich in gelbem Schwefelammon nie höhere Thiosäuren als Thioschwefelsäure vorfänden, nur bestätigt werden kann.

Die quantitative Untersuchung wurde

1) nach bekannter Methode angestellt.

a) Schwefelbestimmung.

Zunächst wurde eine Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts vorgenommen, indem eine abgewogene Menge des bezüglichen Schwefelammons unter Chlorbariumzusatz mittels rauchender Salpetersäure oxydiert wurde und so der Gesamtschwefel als Bariumsulfat zur Wägung gebracht.

Der als Sulfid vorhandene Schwefel wurde durch Zusatz von Chlorcadmium als Cadmiumsulfid ausgefällt, der entstandene Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter zur Entfernung mitgerissenen Cadmiumchlorids (Fresenius) mit Wasser, darauf zur Entfernung ausgefallenen als Polysulfid gebundenen Schwefels mit Alkohol, einige Male mit Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol ausgewaschen und so, nachdem man ihn bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet hat, zur Wägung gebracht.

Zur Gewichtsbestimmung der unterschwefligen Säure wurde das erwärmte Filtrat von Cadmiumsulfid mit salpetersaurem Silber im Überschuss versetzt; der aus Schwefelsilber und Chlorsilber bestehende Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser, darauf zur Entfernung des vorhandenen Chlorsilbers mit Ammoniak ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber bestimmt.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich der als Polysulfid gebundene Schwefel aus der Differenz des als Sulfid und Hyposulfit vorhandenen Schwefels vom Gesamtschwefelgehalt.

b) Bestimmung des Ammoniaks.

Eine abgewogene Menge des braunen Schwefelammoniums wurde mit Kalilauge versetzt; alles Ammoniak durch Erhitzen bei Anwendung eines Kühlers übergetrieben und in einer abgemessenen Menge Normalsalzsäure aufgefangen; die letztere wurde mit Normalalkali zurücktitriert.

2) Nach neuer Methode.

Dieselbe besteht darin, dass zunächst sämtlicher als Sulfid und Polysulfid vorhandener Schwefel durch Jod in elementarer Form quantitativ ausgefällt wird. Man giebt hierbei nach und nach soviel Jod zu bis die Flüssigkeit freies Jod enthält, was an eintretender

Braunfärbung zu erkennen ist; das überschüssige Jod wird hierauf durch vorsichtigen Zusatz einer geringen Menge Ammoniaks als Jodammonium gebunden und der abgeschiedene Schwefel auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen im Trockenkasten zur Wägung gebracht.

In einer anderen Portion wird durch Zusatz von Chlorbarium und Alkohol die unterschweflige Säure als Bariumhyposulfit abgeschieden und auf die früher angegebene Weise gewogen.

Zur Bestimmung des als Monosulfid vorhandenen Schwefels, sowie des Ammoniaks dienen die oben beschriebenen Methoden. Die folgenden Analysen geben die auf den angegebenen Wegen erhaltenen Resultate.

I. Nach alter Methode.

1) Gesamtschwefelgehalt.
   a) 10,8493 gr Schwefelammon ergeben:
      4,4164 gr $BaSO_4$ = 0,6065 gr S.
   b) 13,7102 gr Schwefelammon ergeben:
      5,4894 gr $BaSO_4$ = 0,7582 gr S.

2) Sulfidbestimmung mittels Cadmiumchlorid.
   a) 8,0140 gr Schwefelammon ergeben:
      0,8653 gr CdS = 0,1923 gr S.
   b) 11,9314 gr Schwefelammon ergeben:
      1,3207 gr CdS = 0,2935 gr S.

3) Unterschwefligsäurebestimmung mittels Chlorsilber.
   a) 9,1307 gr angewandtes Schwefelammon ergeben:
      0,3801 gr AgCl = 0,2967 gr S_2O_3.
   b) 11,1423 gr Schwefelammon ergeben:
      0,4711 gr AgCl = 0,3677 gr S_2O_3.

4) Der als Polysulfid vorhandene Schwefel ergiebt sich auf die oben angegebene Weise als Differenz.

5) Ammoniakbestimmung durch Titration.

a) 3,0993 gr Schwefelammon ergeben: 0,4199 gr NH_3.

b) 5,2114 gr Schwefelammon ergeben: 0,7030 gr NH_3.

In Prozenten enthält das vorliegende Schwefelammonium:

	I.	II.
Sulfid-Schwefel = ...	2,40 %	2,46 %
Polysulfid-Schwefel	1,33	1,18
Unterschweflige Säure-Schwefel	1,86	1,89
Gesamtschwefel	5,59	5,53
Ammoniak	13,54	13,49
Sulfid-Schwefel	2,40	2,46
Polysulfid-Schwefel	1,33	1,18
Unterschweflige Säure . . .	3,25	3,30
Ammoniak	13,54	13,49
Wasser	79,48	79,57
	100,00	100,00.

II. Nach neuer Methode.

1) Bestimmung des als Polysulfid und Sulfid gebundenen Schwefels.

a) 9,3536 gr Schwefelammon ergeben: 0,3424 gr S.

b) 12,4012 gr Schwefelammon ergeben: 0,4514 gr S.

2) Bestimmung der unterschwefligen Säure als Bariumhyposulfit.

a) 11,1594 gr Schwefelammon ergeben: 0,9218 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,2210 gr S.

b) 9,8401 gr Schwefelammon ergeben: 0,7964 gr $BaS_2O_3H_2O$ = 0,1909 gr S.

Die Summe beider Bestimmungen (des Gehalts an Sulfid und Polysulfid-Schwefel und des als unterschweflige Säure gebundenen) ergiebt den Gesamtschwefelgehalt.

	I.	II.
Sulfid- und Polysulfidschwefel.	3,66 %	3,64 %
Hyposulfitschwefel	1,98	1,94
Gesamtschwefel	5,64 %	5,58 %.

Das Ammoniak wird auf die vorhin besprochene Art bestimmt.

Darstellung des Schwefelammoniums.

Nachdem früher Methoden angegeben wurden zur quantitativen Trennung der alkalischen Erden mit Hilfe eines unterschwefligsaures Ammoniak enthaltenden Schwefelammoniums, so war es angezeigt und erschien von Interesse, zu ermitteln, welchen Verhältnissen das besprochene Schwefelammonium seinen hohen Gehalt an Hyposulfit verdanke. Viele eingehend angestellte Versuche haben nun ergeben, dass farbloses Ammoniumsulfid, erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniak bis zur Sättigung und Hinzufügen eines weiteren gleichen Volums Ammoniak, sich beim Stehen an der Luft und am Licht schnell dunkel färbt, so dass sehr bald (nach 6 Tagen gelang dies) ein Gehalt an unterschwefligsaurem Salz auf die oben angegebene Weise festgestellt werden konnte. Nach vierwöchentlichem Stehen an Luft und Licht besass dasselbe ganz die Eigenschaften des bisher besprochenen Schwefelammoniums.

Durch Durchleiten eines Luftstromes tritt die Oxydation bedeutend schneller ein, sodass auf diese Weise sich stets leicht ein für eventuelle quantitative Bestimmungen der alkalischen Erden als Hyposulfite anzuwendendes Schwefelammonium darstellen lässt.

Man sieht hieraus, in wie kurzer Zeit Ammoniumsulfid durch Oxydationsvorgänge verändert wird; welche Unzukömmlichkeiten daraus im Gange der Analyse erwachsen können, soll der folgende Abschnitt behandeln.

Einfluss von hyposulfithaltigem Schwefelammonium auf den Gang der Analyse.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, verdankt die vorstehende Arbeit einer zufällig gemachten Beobachtung ihre Entstehung. Gelegentlich der Trennung der Schwefelammoniumgruppe von den alkalischen Erden und Alkalien wurde ein Niederschlag erhalten, in dem sich ein schön krystallisierter Körper befand.

Die Untersuchung desselben ergab, dass derselbe aus unterschwefligsaurem Barium bestand; es war somit der Fall eingetreten, dass durch ein Gruppenreagens ein einer anderen Gruppe angehöriges Element gefällt wurde.

Um das Verhalten der sämtlichen Metalle der Schwefelammoniumgruppe kennen zu lernen, wurden weitere Versuche angestellt. Es zeigte sich, dass das vorliegende sowie alle unterschwefligsaures Ammoniak enthaltenden Schwefelammoniums etwa vorhandenes Barium bei Gegenwart der Metalle der II. Gruppe mitfällten. In welchen Mengenverhältnissen das vorhandene Barium ausgefällt wird, kommt naturgemäss auf den Gehalt an besagtem Metalle an; so tritt z. B. bei geringem Barium- und starkem Hyposulfitgehalt des Ammoniumsulfids der Fall ein, dass sämtliches Barium gefällt wird und bei der weiteren Verarbeitung des Niederschlages mit Salzsäure als Chlorbarium in Lösung und auf diese Weise für die Analyse verloren geht. Besonders schön krystallinisch und in grossen Mengen wird vorhandenes Barium bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen durch besagtes Schwefelammonium gefällt.

Es geht somit aus Vorstehendem hervor, dass durch Ammoniumsulfid, welches einen Gehalt an Hyposulfit besitzt, schwere Unzukömmlichkeiten und Trugschlüsse entstehen können.

Es scheint daher angezeigt, gelbes Schwefelammonium von Zeit zu Zeit, d. d. vor seinem jedes-

maligen Gebrauch einer Kontrole auf etwa vorhandenen Hyposulfitgehalt zu unterwerfen. Es kann dies leicht geschehen auf die oben angegebene Weise, indem man eine Probe des Schwefelammoniums mit Chlorbarium versetzt; ein etwa, eventuell bei Zusatz einiger Tropfen Alkohols, entstehender Niederschlag zeigt einen Gehalt an Hyposulfit an. Unter diesen Umständen wäre es angezeigt, sich bei Anwesenheit von Barium eines Ammoniummonosulfids, d. h. eines frisch dargestellten Schwefelammoniums zu bedienen.

Versuche zur Herbeiführung der Abscheidung der unterschwefligsauren Salze der alkalischen Erden mittels Äther und Schwefelkohlenstoff.

Da sich bei der Darstellung der Hyposulfite des Bariums und Strontiums gezeigt hatte, dass dieselben sowohl in Alkohol als auch in Äther und Schwefelkohlenstoff gänzlich unlöslich waren, so lag es nahe, die quantitative Abscheidung durch Zusatz besagter Flüssigkeiten zu dem mit Chlorbarium versetzten Schwefelammonium herbeizuführen.

Es erwies sich, dass durch Zusatz von Äther und Schütteln ein Niederschlag ausfiel, dessen quantitative Untersuchung genau dieselbe Zusammensetzung ergab wie diejenige des mit Hilfe von Alkohol gefällten Salzes.

Setzte man hingegen Schwefelkohlenstoff zu besagter Lösung, so fiel ein schwerer, ebenfalls krystallinischer Niederschlag aus, dessen qualitative Untersuchung allerdings ebenfalls zeigte, dass ein Salz der unterschwefligen Säure vorlag, der sich aber, wie die quantitative Analyse bewies, durch einen höheren Krystallwassergehalt von den Alkohol- resp. Ätherniederschlägen unterschied.

Das für die Hyposulfite charakteristische Verhalten gegen Salzsäure zeigte das entstandene Salz in demselben Masse und wurde durch den Salzsäurezusatz nicht

die geringste Schwefelwasserstoffentwicklung verursacht; eine solche hätte unbedingt eintreten müssen, wenn ein Sulfid vorgelegen hätte. Letztere Bemerkung wird deshalb an dieser Stelle eingefügt, weil sie dazu dient, einige Reaktionen, die im folgenden behandelt werden sollen, richtig zu stellen.

Im folgenden gebe ich die auf zwei verschiedene Methoden erhaltenen Resultate der angestellten quantitativen Analysen des durch Schwefelkohlenstoffzusatz erhaltenen unterschwefligsauren Salzes.

I. Methode.

a) Bariumbestimmung durch Oxydation mittels Salpetersäure und Wägung als schwefelsaures Barium.

b) Schwefelbestimmung ebenfalls durch Oxydation mittels Salpetersäure unter Chlorbariumzusatz als schwefelsaures Barium.

II. Methode.

Glühen des Salzes im Porzellantiegel und Wägung des zurückbleibenden schwefelsauren Bariums.

Aus dieser einen Wägung lässt sich alsdann der Bariumgehalt sowohl als auch der Schwefel- und Wassergehalt bestimmen; es leuchtet dies leicht ein, wenn man bedenkt, dass ein unterschwefligsaures Salz, um in schwefelsaures überzugehen, ein Atom Schwefel abgeben und ein Atom Sauerstoff aufnehmen muss; es ist also im Rückstande ($BaSO_4$) nur die Hälfte des im Hyposulfit enthaltenen Schwefels enthalten und zwar, wie schon gesagt, gebunden an sämtliches im Thiosulfat vorhanden gewesenes Barium.

Durch diese Betrachtung kann man auf dem Wege der Rechnung den Wassergehalt leicht bestimmen, wenn man nur den Vorgang, der sich beim Glühen im Tiegel abwickelt, in einer mathematischen Gleichung formuliert. Man hat alsdann:

$$(BaS_2O_3)_2 3H_2O + 2O = 2BaSO_4 + 2S + 3H_2O$$
$$(BaS_2O_3)_2 3H_2O + 2O - (2BaSO_4 + 2S) = 3H_2O.$$

I. Bestimmung durch Oxydation.

1. a) 0,4832 gr angewandte Substanz ergeben: 0,4069 gr $BaSO_4$ = 0,2393 gr Ba.
   b) 0,6021 gr angewandte Substanz ergeben: 1,0142 gr $BaSO_4$ = 0,1393 gr S.
2. a) 0,5413 gr angewandte Substanz ergeben: 0,4563 gr $BaSO_4$ = 0,2683 gr Ba.
   b) 0,4763 gr angewandte Substanz ergeben: 0,8024 gr $BaSO_4$ = 0,1102 gr S.
3. a) 0,5901 gr angewandte Substanz ergeben: 0,4977 gr $BaSO_4$ = 0,2927 gr Ba.
   b) 0,4457 gr angewandte Substanz ergeben: 0,7507 gr $BaSO_4$ = 0,1031 gr S.

Berechnet für:		Gefunden:		
$(BaS_2O_3)_2 3H_2O$	I.	II.	III.
Ba_2 = 49,63 %	49,52	49,57	49,61
S_4 = 23,18 %	23,14	23,14	23,13
O_6 = 17,39 %	17,39	17,39	17,39
$3H_2O$ = 9,80 %	9,80	9,80	9,80
100,00 %	99,85 %	99,90 %	99,93 %.

II. Bestimmung durch Verglühen im Porzellantiegel.

1. a) 0,4624 gr angewandte Substanz ergeben: 0,3900 gr $BaSO_4$ = 0,2293 gr Ba.
   b) 0,4624 gr angewandte Substanz ergeben: 0,3900 gr $BaSO_4$ = 0,0535 gr S; also ist der Schwefelgehalt der angewandten Substanz = 2 . 0,0535 gr = 0,1070 gr S.
   c) 0,4624 gr angewandte Substanz ergeben: 0,0456 gr H_2O (es wird immer etwas zuviel Wasser gefunden, da es aus der Differenz, wie oben angegeben, bestimmt wird).
2. a) 0,5017 gr angewandte Substanz ergeben: 0,4229 gr $BaSO_4$ = 0,2487 gr Ba.

b) 0,5017 gr angewandte Substanz ergeben: 0,4229 gr $BaSO_4$ = 0,0580 gr S; also ist der Schwefelgehalt der angewandten Substanz = 0,1160 gr S.

c) 0,5017 gr angewandte Substanz ergeben: 0,0498 gr Wasser.

3. a) 0,7412 gr angewandte Substanz ergeben: 0,6251 gr $BaSO_4$ = 0,3676 gr Ba.

b) 0,7412 gr angewandte Substanz ergeben: 0,6251 gr $BaSO_4$ = 0,0858 gr S; also enthält die Substanz 0,1716 gr S.

c) 0,7412 gr angewandte Substanz ergeben: 0,0732 gr H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:		
$(BaS_2O_3)_2 3H_2O$		I.	II.	III.
Ba_2	= 49,63 %	49,57	49,59	49,59
S_4	= 23,18 %	23,12	23,16	23,15
O_6	= 17,39 %	17,39	17,39	17,39
$3H_2O$	= 9,80 %	9,92	9,86	9,87
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %.

Durch obige Analysen ist bewiesen, dass dem durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff ausfallenden Niederschlage die Formel $BaS_2O_3\ 3/2H_2O$ oder $(BaS_2O_3)_2 3H_2O$ zukommt. Die Funktion des Schwefelkohlenstoffs ist also lediglich eine derjenigen des Alkohols analoge, nämlich das Ausfallen des besagten Salzes zu veranlassen.

Alle Versuche, mit Strontium oder Calciumsalzen eine ähnliche Reaktion zu erzielen, blieben resultatlos.

Bei der Durchsicht der einschlägigen Litteratur ergaben sich einige Angaben, welche auf Grund der oben gemachten Untersuchungen und quantitativen Bestimmungen richtig gestellt werden mussten.

N. Davies berichtet: „Schüttelt man eine Chlorbariumlösung mit einer Mischung von Schwefelkohlen-

stoff und Schwefelammonium, so entsteht zweifach Schwefelbarium."

Die in gleicher Weise angestellten Versuche lieferten sämtlich einen Körper, der lediglich die Reaktionen der Hyposulfite zeigte und dem nach den angestellten Analysen die Zusammensetzung $(BaS_2O_3)_2 3H_2O$ zukam. Wie schon vorhin festgestellt wurde, war bei Salzsäurezusatz nicht die geringste Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu beobachten; es hätte eine solche unbedingt eintreten müssen, wenn ein Sulfid vorgelegen hätte.

Besonders muss an dieser Stelle bemerkt werden, dass nur das vorliegende, hochoxydierte, sowie alle Ammoniumthiosulfat enthaltenden Ammoniumsulfide, je nach dem Gehalt an besagtem Salz, die Eigenschaft zeigten, bei obiger Behandlung den beschriebenen Niederschlag zu erzeugen und dass sämtliche Versuche, mit Hyposulfit-freiem Schwefelammonium zu arbeiten, ein negatives Resultat ergaben.

Diese Thatsache mag neben dem direkten Beweis, der sich aus den quantitativen Analysen ergeben hat, dazu dienen, die von N. Davies angegebene Darstellungsweise eines bisher unbekannten Bariumdisulfids zu berichtigen resp. zu widerlegen.[1])

Das Faktum, dass nur unterschwefligsaures Salz enthaltende Ammoniumsulfide diese Reaktion zeigen, ist einesteils ein Beweis dafür, dass N. Davies mit einem solchen Schwefelammonium gearbeitet haben muss, andrerseits zeigt es aber auch, dass ihm der störende Einfluss eines Thioschwefelsäure enthaltenden Schwefelammoniums auf den Gang der Analyse unbekannt war.

In gleicher Weise berichtet Thénard: „Bariumsulfid mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt liefert Bariumsulfocarbonat." Die in dieser Richtung unternommenen

[1]) Davies B. 6 I. 75. Chem. News 27. 44. Staedels J. B. 1873. 48. Chem. Centr. 1873, 225. Gmelin Bd. II. 291.

Versuche zeitigten dasselbe Resultat wie das oben angegebene. Es ist somit erwiesen, dass die beiden angegebenen Reaktionen auf einem Irrtum beruhen und dass das Bariumdisulfid noch zu den unbekannten Verbindungen zu rechnen ist.[1])

Ergebnisse der Arbeit.

Die vorliegende Arbeit ergab somit folgende Resultate:

1) Hyposulfithaltiges Schwefelammon ist zur Trennung der II. und III. Gruppe untauglich.

2) Die alkalischen Erden lassen sich durch hyposulfithaltiges Schwefelammon einzeln gewichtsanalytisch bestimmen und können durch Anwendung besagten Ammoniumsulfids quantitativ getrennt werden.

3) Unterschweflige Säure lässt sich leicht und exakt durch Chlorbarium quantitativ bestimmen.

4) Eine neue quantitative Bestimmungsmethode des Schwefelgehalts von löslichen Sulfiden mittels Jod.

5) Die Richtigstellung der von N. Davies und Thénard gemachten Mitteilungen.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Laboratorium der Herren Dr. Bender und Dr. Hobein in München angefertigt.

---

[1]) Thénard B. 7 II. 1545. Compt. rend. 79. 673. Chem. Centr. 1874, 664. Gmelin, anorg. Chemie Bd. II, 291.